

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08315810 A**

(43) Date of publication of application: **29.11.96**

(51) Int. Cl

**H01M 4/26**

(21) Application number: **07148098**

(22) Date of filing: **22.05.95**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor:  
**MAEDA REIZO**  
**NIIYAMA KATSUHIKO**  
**YANO MUTSUMI**  
**KIMOTO MAMORU**  
**NOGAMI MITSUZO**  
**NISHIO KOJI**  
**SAITO TOSHIHIKO**

**(54) HYDROGEN ABSORBING ALLOY ELECTRODE  
FOR ALKALINE STORAGE BATTERY**

(57) Abstract:

PURPOSE: To arrange carbon powder modified so as to have hydrophilic nature by sulfonation treatment on the surface of an electrode.

CONSTITUTION: Hydrophilic nature of carbon powder on the surface of an electrode is enhanced and oxygen gas generated in a positive electrode during overcharge is

quickly reduced. By using this electrode as a negative electrode, an alkaline storage battery with less increase in internal pressure during overcharge and high reliability can be obtained. Especially, when carbon powder whose hydrophilic nature is enhanced by sulfonation treatment is used, increase in internal pressure of the battery during overcharge is retarded, and in addition, the alkaline storage battery with less self-discharge can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-315810

(43) 公開日 平成8年(1996)11月29日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/26			H 0 1 M 4/26	J

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平7-148098	(71) 出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22) 出願日	平成7年(1995)5月22日	(72) 発明者	前田 礼造 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	新山 克彦 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72) 発明者	矢野 睦 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金電極

(57) 【要約】

【構成】スルホン化処理などにより親水化された炭素粉末を電極表面に有する。

【効果】電極表面の炭素粉末の親水性が高められているので、過充電時に正極で発生する酸素ガスを速やかに還元することが可能である。したがって、本発明電極をアルカリ蓄電池の負極として使用することにより、過充電時の電池内圧の上昇が少ない信頼性の高いアルカリ蓄電池を得ることが可能となる。特に、スルホン化処理により炭素粉末の親水性が高められたものを使用した場合は、過充電時の電池内圧の上昇が少なく、しかも自己放電の少ないアルカリ蓄電池を得ることが可能となる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】親水化された炭素粉末を電極表面に有するアルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金電極。

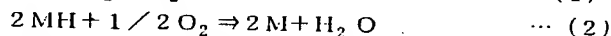
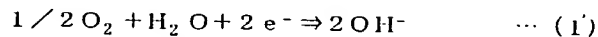
【請求項2】前記炭素粉末が、スルホン化処理により親水化されたものである請求項1記載のアルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金電極に係わり、詳しくは過充電時に正極で発生する酸素ガスを速やかに還元することが可能なアルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金電極を得ることを目的とした、水素吸蔵合金の改良に関する。

## 【0002】



【0005】しかし、電池内圧の上昇を抑制して電解液の漏出、封口体の突出等を完全に防止するためには、過充電時に正極で発生する酸素ガスを負極で速やかに消費（還元）するようにする必要がある、そのためには、上式（1）の反応が速やかに進行するようにすることが有効である。

【0006】このため、従来、種々の提案がなされている。例えば、特開昭63-195960号公報には、水素吸蔵合金電極の表面に、酸素ガス還元反応を促進する触媒的な機能を有する炭素と、結合剤とからなる酸素ガス吸収層を設けることが開示されている。しかし、上式（1）の反応は気相（ $O_2$ ）-液相（ $H_2 O$ ）-固相（ $e^-$ ）の三相の反応であり、電極表面に三相界面が形成されて初めて進行する反応であるにもかかわらず、この電極では、電極表面の親水性が低いために、液相（ $H_2 O$ ）不足により三相のバランスが崩れ、上式（1）の反応が速やかに進行しにくい。この現象は、電解液の量が少ないために上記（1）の反応における液相（ $H_2 O$ ）が不足しがちなアルカリ蓄電池において、特に顕著にみられる。

【0007】本発明は、上述の問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、過充電時に正極で発生する酸素ガスを速やかに還元することが可能なアルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金電極を提供するにある。また、本発明のさらなる目的は、過充電時に正極で発生する酸素ガスを速やかに還元することができ、しかも自己放電を起こしにくいアルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金電極を提供するにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るアルカリ蓄電池用の水素吸蔵合金電極は、親水化された炭素粉末を電極表面に有するものである。

【0009】炭素粉末を親水化するための処理法として

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、水素吸蔵合金を負極に使用したアルカリ蓄電池が、現在広く使用されているニッケル・カドミウム蓄電池や鉛蓄電池に比べて、軽量で、エネルギー密度が高いことから、次世代の汎用蓄電池として注目されている。

【0003】この種のアルカリ蓄電池を完全密閉化するために、実用電池では、負極の容量を正極の容量よりも大きくして電池容量を正極支配とし、過充電時に負極で水素ガスが発生しないようにするとともに、正極で発生する酸素ガスを、下式（1）及び（2）の反応により負極で消費するようにしてある。下式（2）中のMは水素吸蔵合金を表し、またMHはその水素化物を表す。

## 【0004】

は、①炭素粉末を発煙硫酸等のスルホン化剤にて処理する方法、②炭素粉末にフッ素ガス、酸素ガス及び亜硫酸ガスの混合気体を接触させるフッ素ガス処理法、③酸素ガス又は空気中で炭素粉末をプラズマ処理、紫外線照射処理又はコロナ放電処理する方法が例示される。なかでも、スルホン化剤にて親水化するスルホン化処理法が好ましい。スルホン基（ $-SO_3 H$ ）には、強親水基として炭素粉末の親水性を高めるという機能の外に、水素吸蔵合金から電解液中に溶出した金属イオン（コバルトイオンなど）を捕捉するという機能があるので、過充電時の電池内圧の上昇が抑制されるという効果の外に、自己放電を抑制するという効果が得られるからである。

【0010】なお、特開昭62-115657号公報に、自己放電を抑制するために、セパレータとしてオレフィン系樹脂をスルホン化処理したものを使用することが提案されているが、スルホン化処理によりセパレータの強度が低下するので、内部短絡が起こり易くなり、充放電サイクル寿命が短くなる。これに対して、負極表面をスルホン化した電池では、このような不都合は生じない。また、自己放電を抑制する効果についても、セパレータをスルホン化したものでは、電極表面をスルホン化したもののほど、十分な効果は期待できない。負極から溶出した不純物としての金属イオンは、自己放電防止のために確実にスルホン基により捕捉する必要があるにもかかわらず、セパレータをスルホン化したものでは、金属イオンとスルホン基とが離間しているため捕捉しにくいからである。負極表面にスルホン基を有する電池では、このような不都合は生じない。

## 【0011】

【作用】電極表面の炭素粉末が、触媒として機能して酸素ガス還元反応を促進する。また、その炭素粉末の親水性が高められているので、電解液と水素吸蔵合金とが接触し易くなり、過充電時に気相（ $O_2$ ）-液相（ $H_2 O$ ）-固相（ $e^-$ ）の三相がバランス良く形成され

る。これらの結果、過充電時に正極で発生する酸素ガスが速やかに還元され、電池内圧が上昇しにくくなる。

【0012】特に、スルホン化処理によりスルホン基を付加して親水化した炭素粉末を電極表面に有する水素吸蔵合金電極においては、付加せるスルホン基が水素吸蔵合金から電解液中に溶出した自己放電の原因となる金属イオンを捕捉する働きをするので、電池内圧の上昇が抑制されることに加えて、自己放電も抑制される。

【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0014】（実施例1）

〔水素吸蔵合金の作製〕Mm（La：Ce：Pr：Ndの重量比25：50：8：17）、Ni、Co、Al及びMnをモル比1.0：3.2：1.0：0.2：0.6で秤量混合し、プレスしてペレット化し、アルゴンガス雰囲気下のアーク溶解炉内で溶解させ、水冷鑄型にて冷却してインゴットを作製し、このインゴットを機械的に粉砕して、篩にかけて、粒度100～500メッシュの粒子からなる水素吸蔵合金（粉末）を作製した。

【0015】〔スルホン化炭素粉末の作製〕アセチレンブラック（炭素粉末）と発煙硫酸とを攪拌混合して、アセチレンブラックをスルホン化し、水で希釈した後、ろ過、水洗、乾燥して、スルホン化炭素粉末を作製した。

【0016】〔水素吸蔵合金電極の作製〕上記の水素吸蔵合金100重量部及びポリエチレンオキサイド0.5重量部に、水を加えて混合し、粘度30000mPa・sのスラリーを調製した。なお、粘度は、東京計器社製のB型粘度計B8U型（スピンドルT-B、回転速度20rpm）を使用して測定した。上記スラリーを容器に入れ、このスラリー中に導電性のパンチングメタル（鉄に

ニッケルめっきしたもの）を通過させてスラリーを塗布した後、乾燥して、電極を作製した。次いで、上記スルホン化炭素粉末10重量部をポリビニルアルコールの0.1重量%水溶液90重量部に懸濁させ、得られた懸濁液をローラにて上記電極の表面に塗布し（塗膜の乾固重量：0.6mg/cm<sup>2</sup>）、乾燥し、ローラにて加圧成形して、スルホン化炭素粉末を電極表面に有する水素吸蔵合金電極（本発明電極）を作製した。

【0017】〔電池の作製〕上記の水素吸蔵合金電極（負極）と、理論容量1000mAhの公知の焼結式ニッケル極（正極）とをセパレータを介して巻回して渦巻電極体を作製し、これを電池缶に挿入し、電解液を注液し、作動圧15kg/cm<sup>2</sup>の安全弁を装着し、封口して、正極支配型のAAサイズの密閉型ニッケル-水素アルカリ蓄電池Xを作製した。なお、セパレータとしては、ポリアミド製の不織布を、また電解液としては30重量%水酸化カリウム水溶液2.4gを、それぞれ使用した。

【0018】（比較例1）アセチレンブラックをスルホン化しなかったこと以外は実施例1と同様にして水素吸蔵合金電極を作製し、これを使用して比較電池Aを作製した。

【0019】（比較例2）アセチレンブラックを電極表面に形成しなかったこと以外は実施例1と同様にして水素吸蔵合金電極を作製し、これを使用して比較電池Bを作製した。

【0020】〈過充電時の電池内圧〉1.5A（1.5Cに相当）で充電し、充電開始後100分経過後の各電池の電池内圧（kg/cm<sup>2</sup>）を、電池缶の缶底に圧力計を取り付けて測定した。結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

電池（自極仕様）	過充電後の電池内圧 (kg/cm <sup>2</sup> )
比較電池A（炭素粉末塗着）	13
比較電池B（塗着なし）	15
電池X （スルホン化炭素粉末塗着）	8

【0022】表1に示すように、本発明電極を使用した電池Xの電池内圧は8kg/cm<sup>2</sup>であり、電解液が漏出するおそれが無く信頼性が高い。これに対して、比較電池Bの電池内圧は15kg/cm<sup>2</sup>であり、すでに安全弁が作動して電解液が漏出していた。また、比較電池Aでは、酸素ガス還元反応を促進する触媒的な機能を有する炭素粉末が電極表面に塗着されているため、電解液の漏出はなかったものの、炭素粉末がスルホン化されていないために、電池内圧が13kg/cm<sup>2</sup>と安全弁の作動圧15kg/cm<sup>2</sup>に近く、最悪される実用電池の

バラツキを考慮するとき、液洩れのおそれがあることが分かる。

【0023】〈保存特性〉ポリオレフィン不織布を発煙硫酸にてスルホン化した後、水洗、乾燥して、スルホン化ポリオレフィン不織布を作製し、これをセパレータとして使用するとともに、電極表面に炭素粉末を形成しなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較電池Cを作製した。この比較電池C及び上記の各電池を、100mAで12時間充電し、45℃で2週間保存した後、100mAで電池電圧が1.0Vに下がるまで放電し

て、保存後の残存容量 (mA h) を調べた。結果を表 2 に示す。

【0024】

【表 2】

電池 (負極仕様)	保存後の残存容量 (mA h)
比較電池 A (炭素粉末塗着)	200
比較電池 B (塗着なし)	200
比較電池 C (塗着なし; 但し スルホン化セパレータ使用)	430
電池 X (スルホン化炭素粉末塗着)	450

【0025】表 2 に示すように、電池 X の残存容量は、比較電池 A～C の残存容量と比べて、大きい。電極表面のスルホン基により自己放電が有効に抑制されたためである。比較電池 C の残存容量は、セパレータがスルホン化されているため、比較電池 A、B の残存容量に比べると大きい、電池 X と比べると若干小さい。比較電池 C では、スルホン基が負極表面に存在せず、水素吸蔵合金から離間したセパレータ表面に存在するために、金属イオンの捕捉能力が電池 X と比べて劣るからである。

【0026】上記実施例では、炭素粉末としてアセチレンブラックを使用した、黒鉛、ビッチなどを使用してもよい。

【0027】

【発明の効果】本発明電極は、電極表面の炭素粉末の親水性が高められているので、過充電時に正極で発生する酸素ガスを速やかに還元することが可能である。したがって、これをアルカリ蓄電池の負極として使用することにより、過充電時の電池内圧の上昇が少ない信頼性の高いアルカリ蓄電池を得ることが可能となる。特に、スルホン化処理により炭素粉末の親水性が高められたものを使用した場合は、過充電時の電池内圧の上昇が少なく、しかも自己放電の少ないアルカリ蓄電池を得ることが可能となる。

フロントページの続き

(72) 発明者 木本 衛  
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 野上 光造  
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 西尾 晃治  
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内

(72) 発明者 斎藤 俊彦  
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三  
洋電機株式会社内